

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-233299
(43)Date of publication of application : 05.09.1995

(51)Int.Cl.	C08L 33/08 C08L 51/00
-------------	--------------------------

(21)Application number : 06-048000	(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD
(22)Date of filing : 23.02.1994	(72)Inventor : IKEGAMI YUKIHIRO KASAI TOSHIHIRO

(54) ACRYLIC SOL

(57)Abstract:
PURPOSE: To obtain an acrylic sol which does not, unlike a polyvinyl chloride sol, generate hydrogen chloride even when incinerated, has a good storage stability, and gives a coating film hardly allowing a plasticizer to bleed out by compounding fine acrylic polymer particles each having a specific structure, a specific plasticizer, and a filler as the main components.
CONSTITUTION: An acrylic sol contains, as the main components, fine acrylic polymer particles each having a multilayered, at least bilayered, structure comprising a core and a shell, a dialkyl phthalate plasticizer, and a filler. Pref. the wt. ratio of the core to the shell of the particle is (25:75)-(70:30).

LEGAL STATUS

- [Date of request for examination]
- [Date of sending the examiner's decision of rejection]
- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] An acrylic polymer particle (A) A plasticizer (B) And a bulking agent (C) It is the acrylic sol constituent used as a principal component, and is this acrylic polymer particle (A). It consists of particles of a polymer which consists of the core section and the shell section and which has double layer structure more than two-layer at least, and is this plasticizer (B). An acrylic sol characterized by being a dialkyl phthalate system plasticizer.

[Claim 2] an acrylic polymer particle (A) ***** -- an acrylic sol according to claim 1 to which a polymer ratio of the core section and shell section is characterized by being a core / shell =25 / 75 - 70/30 (% of the weight).

[Claim 3] An acrylic polymer particle (A) It carries out. A polymer presentation of the core section Ethyl methacrylate, Normal butyl methacrylate, isobutyl methacrylate, tertiarybutyl methacrylate, Are chosen out of cyclohexyl methacrylate and ethylhexyl methacrylate. It consists of polymer which contains a kind of monomer unit 50% of the weight or more at least. Claim 1 characterized by being the polymer which contains a kind of monomer [at least] unit as which a polymer presentation of the shell section is chosen from methyl methacrylate, benzyl methacrylate, and styrene 50% of the weight or more, or an acrylic sol according to claim 2.

[Translation done.]

NOTICES

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the acrylic plastisol which consists of an acrylic polymer particle, a plasticizer, and a bulking agent, and the acrylic organosol which added the organic solvent to this acrylic plastisol.

[0002]

[Description of the Prior Art] The plastisol constituent called current and the paste resin used widely industrially is a vinyl chloride sol which a plasticizer is made to distribute polyvinyl chloride powder and a bulking agent, and is obtained, and what added the pigment, the thermostabilizer, the foaming agent, the diluent, etc. further by the use is used. This vinyl chloride sol is used in many fields by the various purpose as a coating material for the object for automobiles, the object for carpets, the object for wallpaper, and floors etc.

[0003] On the other hand, by the latest global environment problems, this vinyl chloride sol serves as a basis of the destructive causative agent of an ozone layer in order to generate hydrogen chloride gas at the time of that incineration, and it has further the trouble of it not only becoming the cause of acid rain, but damaging an incinerator remarkably at the time of incineration of the product using a vinyl chloride sol, and waits for the appearance of the plastisol constituent replaced with the vinyl chloride sol which does not have such a difficulty in each goods field.

[0004] In JP,55-16177,B, they are (1) t-butyl acrylate and alkyl methacrylate of C1-C4. Or a kind of a kind of cyclohexyl methacrylate, more than it, or the (2) above-mentioned monomer, or more than it And C2-C10 The methacrylate of fatty alcohol, and C1-C10 Acrylate of fatty alcohol. With the polymer which consisted of units guided from a kind of the comonomer chosen from styrene and alpha methyl styrene, or more than it The glass transition temperature of 35 degrees C or more, and 400 It has large average degree of polymerization, and is mean particle diameter 0.1-500. Organic polymer component 100 which is mum Weight section, It is 700 by the plasticizer 30 - the 1000 weight sections, and request. Invention about the plastisol which consists of an inert filler to the weight section and an additive usually used is indicated. The publication of the purport which can also copolymerize the acrylic monomer and/or methacrylic monomer which had the isolation carboxyl group, the hydroxyl, epoxy group, or amino group to about 3 % of the weight in the organic polymer component used here for the adhesive improvement to the base material of the paint film formed from the plastisol is made.

[0005] In order to form the paint film equipped with the good engine performance, as a plasticizer, dioctyl phthalate, dinonyl phthalate, JIDESHIRU phthalate, butyl cyclohexyl phthalate, etc. are mentioned to said official report. However, dioctyl phthalate etc. is cheap and it is shown in the 1st table that said acrylic sol which used the dialkyl phthalate system plasticizer which can be used advantageously industrially does not turn into a plastisol which thickening nature is very high and can be equal to practical use.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Dissolution by the plasticizer of an acrylic polymer particle is quick, when the high plasticizer of the plastic effect like dialkyl phthalate system plasticizers, such as dioctyl phthalate and JIISO nonyl phthalate, is used using the granular polymer of a homogeneity presentation system, a viscosity rise of an acrylic sol breaks out in several minutes after mixing with an acrylic polymer particle and a plasticizer, and it becomes impossible [coating], can be practically used as an acrylic sol, and is, and the acrylic sol shown in JP,55-16177,B is **.

[0007] Moreover, although that coating nature and storage stability of the acrylic sol which mixed and made the polymer particle and dialkyl phthalate which made the solubility to a plasticizer small for the polymer presentation improve, since the compatibility of a polymer and a plasticizer is small, a plasticizer carries out bleed out of the paint film formed from this acrylic sol to the paint film surface with the passage of time after membrane formation, and a practical paint film is not obtained.

[0008] That is, although hydrogen chloride gas is not generated in the acrylic sol developed conventionally at the time of the incineration of a product which used it, the present condition is that the acrylic sol equipped with the practicality ability which can form the paint film which thickens also in the storage during the number day of **s by hypoviscosity, and does not have the BURITO out of plasticizer is not obtained.

[0009]

[Means for Solving the Problem] Then, this invention person etc. does not have generating of a hydrogen chloride like a vinyl chloride at the time of the incineration. A result wholeheartedly examined for the purpose of a thing which were mentioned above even if it used dialkyl phthalate system plasticizers, such as dioctyl phthalate and JIISO nonyl phthalate, and for which it solves and an inconvenient acrylic sol which is not is developed. By [which consist an acrylic polymer particle to be used of the core section and the shell section] considering as double layer structure more than two-layer at least, it found out that the above-mentioned technical problem was solvable. That is, a place made into a summary of this invention is an acrylic polymer particle (A). Plasticizer (B) And bulking agent (C) It is the acrylic sol constituent used as a principal component, and is an acrylic polymer particle (A). It is the particle of a polymer which consists of the core section and the shell section and which has double layer structure more than two-layer at least, and is a plasticizer (B). It is in an acrylic sol characterized by being a dialkyl phthalate system plasticizer.

[0010] Acrylic polymer particle used for this invention (A) Although it will not be limited especially if a particulate structure can form double layer structure more than two-layer at least, the core section is good to constitute from plasticizer compatibility polymer and to constitute the shell section from plasticizer non-compatibility polymer, and what is depended on an emulsion polymerization which can obtain especially particle-like polymer efficiently is good. Acrylic polymer particle (A) A polymer ratio of the core section and the shell section is good to be referred to as a core / shell = 25 / 75 - 70/30 (% of the weight).

[0011] Acrylic polymer particle (A) The purpose which makes a particulate structure a core/shell structure carries out coating of this acrylic sol, and is in a point of protecting bleed out of a plasticizer from a paint film after heating and membrane formation while it aims at improvement in the storage stability of an acrylic sol made using this polymer particle.

[0012] Although it is dependent also on a comonomer component which constitutes the core section and the shell section, when a plasticizer and polymer with highest compatibility are used for the core section, an acrylic sol with a polymer ratio of the core section and the shell section sufficient [balance with 25/75 (% of the weight) of acrylic polymers] is obtained. Bleed out of a plasticizer generates a paint film formed from an acrylic sol obtained using an acrylic polymer particle with few core components than this. Moreover, when a plasticizer and polymer with lowest compatibility are used for the shell section, a good acrylic sol of balance is obtained for a polymer ratio of the core section and the shell section with an acrylic polymer of a core / shell = 70 / 30 (% of the weight). By acrylic polymer particle with few shell components, covering to the core section of a shell component becomes poor from this, in an acrylic sol obtained using an acrylic polymer particle of such structure, a viscosity rise of an acrylic sol becomes quick by dissolution of an acrylic polymer particle by plasticizer, and the storage stability runs short.

[0013] Acrylic polymer particle (A) It is desirable to constitute at least a kind of methacrylate chosen from ethyl methacrylate, normal butyl methacrylate, isobutyl methacrylate, tertiarybutyl methacrylate, and cyclohexyl methacrylate or those copolymers from a polymer contained 50% of the weight or more as a component of the core section.

[0014] Thus, as for a core component of this invention, what has high compatibility with a dialkyl phthalate system plasticizer is desirable, and since bleed out of a plasticizer does not occur after membrane formation, a paint film formed from an acrylic sol containing an acrylic polymer particle to which the amount of copolymerization of the above-mentioned monomer uses 50% or more of copolymer as a core is desirable.

[0015] As a monomer which can copolymerize other, it is C1-C13. Acrylate of alcohol (meta), Acrylic nitril, acrylamide, methacrylamide, N-dimethyl acrylamide, N-dimethyl methacrylamide, N-dimethylaminoethyl methacrylate, N-diethylamino ethyl methacrylate, acrylonitrile, vinyl acetate, Styrene, alpha methyl styrene, an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, An itaconic acid, hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, Hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, a divinylbenzene, glycidyl methacrylate, allyl compound methacrylate, etc. are mentioned, and it can be used in these kinds or two sorts or more of combination.

[0016] Moreover, acrylic polymer particle (A) It is desirable to copolymerize at least a kind of methacrylate chosen from methyl methacrylate, benzyl methacrylate, and styrene or those copolymers 50% of the weight or more as a component of the shell section.

Acrylic polymer particle used by this invention (A) As for a shell component, what has low compatibility with a dialkyl phthalate system plasticizer is desirable, and that poor coating and poor storage stability occur by viscosity rise of an acrylic sol which diffusion to the polymerization inside of the body of a plasticizer is checked, and is obtained using this polymer particle has very few acrylic polymer particles to which the amount of copolymerization of the above-mentioned monomer constituted shell from 50% or more of polymer. As a copolymerization monomer of others which it faces making polymer which constitutes shell and can be used C1-C13 Acrylate and methacrylate of alcohol, Acrylic nitril, acrylamide, methacrylamide, N-dimethyl acrylamide, N-dimethyl methacrylamide, N-dimethylaminoethyl methacrylate, N-diethylamino ethyl methacrylate, acrylonitrile, vinyl acetate, Styrene, alpha methyl styrene, an acrylic acid, a methacrylic acid, a crotonic acid, An itaconic acid, hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, Hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl methacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, a divinylbenzene, glycidyl methacrylate, allyl compound methacrylate, etc. are mentioned, and it can be used in these kinds or two sorts or more of combination.

[0017] Molecular weight of polymer of an acrylic polymer particle is 10,000-2,000,000 at weight average molecular weight, although it changes with uses of an acrylic sol. It is desirable. Beyond a room temperature of Tg of an acrylic polymer is desirable. A paint film formed from an acrylic sol which Tg made using a particle of an acrylic polymer below a room temperature does not become easy to be discovered and have desirable tack nature.

[0018] Mean particle diameter of an acrylic polymer particle is 0.1-100. It is desirable to use a thing of the range of μm . Mean particle diameter Exceeding 100 micrometers, it becomes poor at the time of the heating membrane formation spreading [of a plasticizer into an acrylic polymer particle] an acrylic sol using a large acrylic polymer particle, and it becomes difficult to make perfect gelation of a paint film cause. Moreover, mean particle diameter An acrylic sol using an acrylic polymer particle smaller than 0.1 micrometers becomes insufficient [the storage stability].

[0019] Mean particle diameter of an acrylic polymer particle is doubled with a mode which applies an acrylic sol, and should just choose mean particle diameter.

[0020] Plasticizers used for this invention are dialkyl phthalate system plasticizers, such as dioctyl phthalate, JIISO nonyl phthalate, diisodecyl phthalate, and di-undecyl phthalate. Especially, dioctyl phthalate and JIISO nonyl phthalate have a cheap price; and are industrially desirable. A mixed ratio of an acrylic polymer particle and a plasticizer is the acrylic polymer particle 100. They are plasticizers 50-500 per weight section. Using at a rate of the weight section is desirable.

[0021] Bulking agents used for this invention are a calcium carbonate, baryta, clay, colloidal silica, mica powder, diatomite, a kaolin, talc, a bentonite, glass powder, sand, oxidation and an aluminum hydroxide, an antimony trioxide, a titanium dioxide, carbon black, metal soap, a color, a pigment, etc. Preferably, it is the acrylic polymer particle 100. Per [50-500] weight section It is good to use a bulking agent of the weight section.

[0022] Solvents above else, such as mineral turpentine, can be added to an acrylic sol of this invention as a diluent, and it can also consider as an organosol. Furthermore according to the purpose of using an acrylic sol, various kinds of additives, for example, an adhesion promoter, a leveling agent, a tack inhibitor, a release agent, a defoaming agent, a foaming agent, a surfactant, an ultraviolet ray

absorbent, lubricant, a flame retarder, perfume, etc. can be blended.

[0023] As a method of applying an acrylic sol of this invention to a base material, various methods, such as a dipping process besides the paint film fabricating methods, such as coating and DIP molding, such as DIP coating, knife coating, roll coating, and curtain flow coating, cast molding, slash molding, and low TESHONARU molding, brush coating, spray painting, and electrostatic coating, can be used.

[0024] In order to make a coating object created using an acrylic sol of this invention gel, a suitable gel formation temperature and the gelation processing time are required. The range of 70 – 260 °C and the gelation processing time are [gel formation temperature] good to consider as a range for 30 seconds – 90 minutes. An acrylic sol can form a uniform film on this gelation condition.

[0025] An acrylic sol of this invention can be applied to a coating, ink, adhesives, a binder, a sealing agent, etc., and can be applied also to mold goods, such as miscellaneous goods, a toy, industrial components, and an electrical part. Moreover, if it applies to paper, cloth, etc., it will become artificial leather, matting, wallpaper, garments, a tarpaulin, etc., and if it applies to a metal plate, it can consider as an anti-corrosiveness metal plate.

[0026] An example is used for below and this invention is explained to it. The section in an example shows the weight section.

[0027]

[Example 1] The water 1967 section, the polyoxyethylene nonylphenyl ether (emulgen 910 by Kao Corp.) 12.5 section, and the potassium persulfate 0.75 section are supplied to 5l. 4 opening flask, and it is isobutyl methacrylate 250. The section was added, the heating polymerization was carried out at 70 degrees C among nitrogen-gas-atmosphere mind for 5 hours, stirring by 180rpm, and a core particle was formed according to an emulsion polymerization. Furthermore, it is methyl methacrylate 578. After adding mixture of the section, the methacrylic-acid 6 section, and the dialkyl sulfo sodium-succinate (Pelex OTP by Kao Corp.) 8 section and performing a heating polymerization for 3 hours, the temperature up was carried out to 80 degrees C, it held for 1 hour, a shell component was formed according to an emulsion polymerization, and an emulsion containing an acrylic polymer particle of a core/shell mold was obtained. The minimum coat formation temperature (MFT) of an obtained emulsion was 103 °C, it was near the MFT of a methyl methacrylate polymer simple substance which constitutes the shell section, and since there was nothing at about 50 degrees C which is MFT of an isobutyl methacrylate polymer simple substance of the core section, or about 80 degrees C of copolymerization polymer, it checked that an acrylic polymer particle contained in an emulsion was a polymer particle which has two-layer structure of a core/shell. An obtained emulsion was fine-particles-sized using a spray dryer, and an acrylic polymer particle with a mean particle diameter of 10 micrometers was obtained. As a result of observing this acrylic polymer particle with an electron microscope, a primary particle 1 micrometer or less condensed, and it became clear that a spherical particle around 10 micrometers was formed. obtained acrylic polymer 100 the section -- JIISO nonyl phthalate 150 viscosity [25 degrees C, E mold viscometer, and the Tokyo Keiki Co., Ltd. make] of an acrylic sol which added and obtained the section and the calcium-carbonate [neo [made from Takehara Chemical industry] light SP] 50 section -- 30,000cps it was . viscosity (25 degrees C) after holding this sol for five days at 40 degrees C -- 40,000cps it was . This storage stability was enough practically. Moreover, when this acrylic sol was applied to a tin plate and it heated by 150 °C for 30 minutes, even if it formed uniform gel and held this paint board for one week at 10 degrees C, there is no bleed out of a plasticizer to a paint film side, and it confirmed that the compatibility of an acrylic polymer and a plasticizer was good.

[0028]

[Example 2] An acrylic polymer as a table 1 is obtained by the same technique as an example 1, except changing a plasticizer into dioctyl phthalate from JIISO nonyl phthalate, an acrylic sol is obtained like an example 1, a gelation film is made from this acrylic sol, and a result of having performed that evaluation is shown in a table 2.

[0029]

[An example 3, the examples 1–3 of a comparison] An acrylic polymer as a table 1 is obtained by the same technique as an example 1, an acrylic sol is made like an example 1, and a result of having evaluated a gelation film created from this acrylic sol is shown table 2.

[0030]

[The examples 5 and 6 of a comparison] A presentation with core formation polymer and shell formation polymer which a table 1 shows by the same technique as an example 1 was made the same, an acrylic polymer particle without layer structure was obtained, an acrylic sol was made using this acrylic polymer particle, and a gelation film formed from this acrylic sol was evaluated. A result is shown in a table 2. In the example 5 of a comparison, an acrylic polymer dissolved in a plasticizer easily, acrylic sol viscosity rose, and it gelled two days after. Moreover, in the example 6 of a comparison, although viscosity change of an acrylic sol is small and that storage stability was good, from an acrylic polymer paint film which gelled a paint film formed from this acrylic sol like an example 1, a plasticizer dissociated, bleed out was carried out to the film surface, and that use was not completed.

[A table 1]

実施例	組 成 (wt %)		コア/シェル比 (wt %)
	コ ア 組 成	シ ェ ル 組 成	
実施例 1	iBMA = 100	MMA/MAA=99/1	30/70
実施例 2	iBMA/EMA/MAA=59/40/1	MMA/MAA=99/1	40/60
実施例 3	nBMA/CHMA=70/30	MMA/BzMA=60/40	60/40
比較例 1	iBMA = 100	MMA/MAA=99/1	20/80
比較例 2	iBMA = 100	MMA/MAA=99/1	75/25
比較例 3	iBMA/MMA/MAA=40/59/1	MMA/MAA=99/1	40/60
比較例 4	iBMA/MMA/MAA=70/29/1	MMA/EMA=45/55	40/60
比較例 5	iBMA/EMA/MAA=59/40/1	iBMA/EMA/MAA=59/40/1	-----
比較例 6	MMA/BzMA=60/40	MMA/BzMA=60/40	-----

注) iBMA : イソブチルメタクリレート
nBMA : ノルマルブチルメタクリレート
MMA : メチルメタクリレート
CHMA : シクロヘキシルメタクリレート
MAA : メタアクリル酸
BzMA : ベンジルメタクリレート

[A table 2]

実施例	ゾル性能		塗膜性能	
	ゾル粘度変化	貯蔵安定性	ブリードアウト	塗膜剝離
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○～△	○～△	○	○
実施例3	○	○～△	○	○
比較例1	○	○	×	○
比較例2	×	×	○	○
比較例3	○	○	×	○
比較例4	×	×	○	○
比較例5	×	×	○	○
比較例6	○	○	×	×

[ゾル性能]

ゾル粘度変化 ; 40℃×6日間後の粘度/初期粘度

- : < 2.0
 △ : 2.0 ~ 3.0
 × : > 3.0

貯蔵安定性 ; 40℃×6日間貯蔵後の塗工性

- : 貯蔵前と変化はなく、塗工性は良好
 △ : 3～4日目に増粘し、塗工性は少し低下
 × : 貯蔵1日目にゲル化し、塗工不能

[塗膜性能]

ブリードアウト ; 成膜して10℃、1週間保持した後の塗膜面

- : ブリードアウトなし
 × : ブリードアウトあり

塗膜剝離 ; 成膜して10℃、1週間保持した後の塗膜面

- : 塗膜剝離なし
 × : 塗膜剝離あり

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-233299

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 9 月 5 日

(51) Int. Cl. ⁶

C08L 33/08

51/00

識別記号

LHW

LKR

F I

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平6-48000

(22) 出願日

平成 6 年 (1994) 2 月 23 日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 19 号

(72) 発明者 池上 幸弘

愛知県名古屋市中区砂田橋四丁目 1 番 60 号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 笠井 俊宏

愛知県名古屋市中区砂田橋四丁目 1 番 60 号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 田村 武敏

(54) 【発明の名称】 アクリルゾル

(57) 【要約】

【目的】 塩ビゾルのごとく、その焼却廃棄時に発生する塩化水素による公害問題がなく、貯蔵安定性が良好であり、形成される塗膜から可塑剤がブリードアウトしにくいアクリルゾルを得ること。

【構成】 アクリル重合体微粒子、充填剤およびジアルキルフタレート系可塑剤とからなるアクリルゾルであり、アクリル重合体微粒子がコア／シェル構造を有するものにて構成したアクリルゾル。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アクリル重合体微粒子(A)、可塑剤(B)および充填剤(C)を主成分とするアクリルゾル組成物であって、該アクリル重合体微粒子(A)が、コア部とシェル部からなる少なくとも2層以上の複層構造を有する重合体の微粒子で構成されており、該可塑剤(B)がジアルキルフタレート系可塑剤であることを特徴とするアクリルゾル。

【請求項 2】 アクリル重合体微粒子(A)として、そのコア部とシェル部のポリマー比率が、コア/シェル=25/75~70/30(重量%)であることを特徴とする請求項 1 記載のアクリルゾル。

【請求項 3】 アクリル重合体微粒子(A)として、そのコア部のポリマー組成がエチルメタクリレート、ノルマルブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ターシャリブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、エチルヘキシルメタクリレートから選ばれる、少なくとも一種のモノマーユニットを50重量%以上含有するポリマーにて構成され、シェル部のポリマー組成がメチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、スチレンから選ばれる、少なくとも一種のモノマーユニットを50重量%以上含有するポリマーであることを特徴とする請求項 1 または、請求項 2 記載のアクリルゾル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アクリル重合体微粒子、可塑剤および充填剤とからなるアクリルプラスチゾル、およびこのアクリルプラスチゾルに有機溶剤を加えたアクリルオルガノゾルに関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、工業的に広く用いられているペーストレジンと称するプラスチゾル組成物は、ポリ塩化ビニルパウダーと充填剤を可塑剤に分散させて得られる塩ビゾルであり、用途により、さらに顔料、熱安定剤、発泡剤、希釈剤などを加えたものが使用されている。この塩ビゾルは、自動車用、カーペット用、壁紙用、床用のコーティング材などとして種々の目的で多くの分野で使用されている。

【0003】一方、この塩ビゾルは、最近の地球環境問題で、その焼却時に塩化水素ガスを発生させるため、オゾン層の破壊原因物質のもととなり、さらには、酸性雨の原因となるばかりでなく、塩ビゾルを用いた製品の焼却時に焼却炉を著しく損傷させるという問題点を有しており、各商品分野でこのような難点のない塩ビゾルに替わるプラスチゾル組成物の出現が待たれている。

【0004】特公昭55-16177号公報には、

(1) α -ブチルアクリレート、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルメタクリレートまたは、シクロヘキシルメタクリレートの一種もしくはそれ以上、または(2)上記単量体の一種もしくはそれ以上、ならびに $C_2 \sim C_4$ の脂肪族アルコールの

メタクリレート、 $C_1 \sim C_4$ の脂肪族アルコールのアクリレート、スチレンおよび α -メチルスチレンから選ばれる共単量体の一種もしくはそれ以上から誘導された単位にて構成された重合体で、35℃以上のガラス転移温度と400よりも大きい平均重合度とを有し、平均粒径0.1~500 μm である有機重合体成分100重量部と、可塑剤30~1000重量部、所望により700重量部までの不活性充填剤、通常用いられる添加剤からなるプラスチゾルに関する発明が記載されている。ここで用いられる有機重合体成分には、プラスチゾルより形成した塗膜の基材への接着性改善のために、約3重量%までの遊離カルボキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基またはアミノ基を持ったアクリル単量体および/またはメタクリル単量体を共重合することもできる旨の記載がなされている。

【0005】前記公報には、良好な性能を備えた塗膜を形成するため、可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジノニルフタレート、ジデシルフタレート、ブチルシクロヘキシルフタレート等が挙げられている。しかしながら、ジオクチルフタレート等の安価で工業的に有利に用い得るジアルキルフタレート系可塑剤を使用した前記アクリルゾルは、増粘性が極めて高く実用に耐え得るプラスチゾルとはならないことが、その第1表に示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】特公昭55-16177号公報に示されたアクリルゾルは、均一組成系の粒状ポリマーを用いたものであり、ジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート等のジアルキルフタレート系可塑剤のごとき可塑効果の高い可塑剤を使用した場合、アクリルポリマー粒子の可塑剤による溶解が速く、アクリル系重合体粒子と可塑剤との混合後数分間でアクリルゾルの粘度上昇が起きて塗工不能となり、アクリルゾルとして実用上使用できない。

【0007】また重合体組成を可塑剤への溶解性を小さくした重合体粒子とジアルキルフタレートとを混合して作ったアクリルゾルは、その塗工性および貯蔵安定性は向上するが、重合体と可塑剤との親和性が小さいため、このアクリルゾルより形成した塗膜は、成膜後の時間の経過とともに塗膜表面に可塑剤がブリードアウトし、実用性のある塗膜は得られない。

【0008】つまり、従来開発されてきたアクリルゾルでは、それを用いた製品の焼却時に塩化水素ガスを発生しないものの、低粘度でかつ数日間の貯蔵においても増粘してしまい、かつ、可塑剤のブリードアウトのない塗膜を形成できる実用性能を備えたアクリルゾルは得られていないのが現状である。

【0009】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等は、塩ビゾルのごとくその焼却時に塩化水素の発生がなく、ジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート等のジ

アルキルフタレート系可塑剤を使用しても前述したとき不都合のないアクリルゾルを開発することを目的として鋭意検討した結果、用いるアクリル重合体微粒子をコア部とシェル部からなる少なくとも2層以上の複層構造とすることにより、上記課題を解決できることを見いだした。すなわち、本発明の要旨とするところは、アクリル重合体微粒子(A)、可塑剤(B)および充填剤(C)を主成分とするアクリルゾル組成物であって、アクリル重合体微粒子(A)がコア部とシェル部とからなる少なくとも2層以上の複層構造を有する重合体の微粒子であり、可塑剤(B)がジアルキルフタレート系可塑剤であることを特徴とするアクリルゾルにある。

【0010】本発明に使用するアクリル重合体微粒子(A)は、粒子構造が少なくとも2層以上の複層構造を形成できれば特に限定されないが、コア部は可塑剤親和性ポリマーにて構成し、シェル部を可塑剤非親和性ポリマーで構成するのがよく、とくに微粒子状ポリマーを効率よく得ることができる乳化重合によるものがよい。アクリル重合体微粒子(A)のコア部とシェル部のポリマー比率は、コア/シェル=25/75~70/30(重量%)とするのがよい。

【0011】アクリル重合体微粒子(A)の粒子構造をコア/シェル構造とする目的は、該重合体微粒子を用いて作ったアクリルゾルの貯蔵安定性の向上を図るとともに、該アクリルゾルを塗工し、加熱、成膜後の塗膜より可塑剤のブリードアウトを防ぐという点にある。

【0012】コア部とシェル部を構成するコモノマー成分にも依存するが、可塑剤と最も相溶性の高いポリマーをコア部に使用した場合、コア部とシェル部のポリマー比率が25/75(重量%)のアクリル重合体でバランスのよいアクリルゾルが得られる。これよりコア成分が少ないアクリル重合体微粒子を用いて得たアクリルゾルより形成した塗膜は、可塑剤のブリードアウトが発生する。また、可塑剤と最も相溶性の低いポリマーをシェル部に使用した場合、コア部とシェル部のポリマー比率がコア/シェル=70/30(重量%)のアクリル重合体で、バランスの良いアクリルゾルが得られる。これよりシェル成分が少ないアクリル重合体微粒子では、シェル成分のコア部への被覆が不良となり、このような構造のアクリル重合体微粒子を用いて得たアクリルゾルでは、可塑剤によるアクリル重合体微粒子の溶解でアクリルゾルの粘度上昇が速くなり、その貯蔵安定性は不足する。

【0013】アクリル重合体微粒子(A)のコア部の成分としては、エチルメタクリレート、ノルマルブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、ターシャリブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートから選ばれる、少なくとも一種のメタクリレートまたはそれらの共重合体を50重量%以上含有した重合体にて構成するのが好ましい。

【0014】このように本発明のコア成分はジアルキル

フタレート系可塑剤との相溶性が高いものが好ましく、上記モノマーの共重合量が50%以上の共重合体をコアとするアクリル重合体微粒子を含むアクリルゾルより形成した塗膜は、成膜後に可塑剤のブリードアウトが発生することがないので好ましい。

【0015】その他の共重合可能なモノマーとしては、 $C_1 \sim C_4$ アルコールの(メタ)アクリレート、アクリルニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ジメチルアクリルアミド、N-ジメチルメタクリルアミド、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、グリシジルメタクリレート、アリルメタクリレート等が挙げられ、これら一種もしくは2種以上の組合せで使用する事ができる。

【0016】また、アクリル重合体微粒子(A)のシェル部の成分としては、メチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、スチレンから選ばれる、少なくとも一種のメタクリレートまたはそれらの共重合体を50重量%以上共重合したものであることが好ましい。本発明で用いるアクリル重合体微粒子(A)のシェル成分は、ジアルキルフタレート系可塑剤との相溶性が低いものが好ましく、上記モノマーの共重合量が50%以上のポリマーにてシェルを構成したアクリル系重合体粒子は可塑剤の重合体内への拡散が阻害され、該重合体粒子を用いて得られるアクリルゾルの粘度上昇により塗工不良や貯蔵安定性不良が発生することは極めて少ない。シェルを構成するポリマーを作るに際して用い得るその他の共重合モノマーとしては、 $C_1 \sim C_4$ アルコールのアクリレートおよびメタアクリレート、アクリルニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ジメチルアクリルアミド、N-ジメチルメタクリルアミド、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、グリシジルメタクリレート、アリルメタクリレート等が挙げられ、これら一種もしくは2種以上の組合せで使用する事ができる。

【0017】アクリル重合体微粒子のポリマーの分子量はアクリルゾルの用途によって異なるが、重量平均分子量で10,000~2,000,000が好ましい。アクリル重合体のTgは室温以上が好ましい。Tgが室温以下のアクリル重合

体の粒子を用いて作ったアクリルゾルより形成した塗膜はタック性が発現しやすくなり好ましくない。

【0018】アクリル重合体微粒子の平均粒子径は、0.1~100 μm の範囲のものをを用いるのが好ましい。平均粒子径が 100 μm を越えて大きいアクリル重合体微粒子を用いたアクリルゾルは、その加熱成膜時にアクリル重合体粒子内への可塑剤の拡散が不良となり、塗膜の完全なゲル化を起こさせることが難しくなる。また、平均粒子径が 0.1 μm より小さいアクリル重合体微粒子を用いたアクリルゾルは、その貯蔵安定性が不十分となる。

【0019】アクリル重合体微粒子の平均粒子径は、アクリルゾルを適用する態様に合わせ、平均粒子径を選べばよい。

【0020】本発明に使用する可塑剤は、ジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレート等のジアルキルフタレート系可塑剤である。とくにジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレートが価格が安価で工業的に好ましい。アクリル重合体微粒子と可塑剤の混合比率は、アクリル重合体微粒子100 重量部当たり可塑剤50~500 重量部の割合で用いるのが好ましい。

【0021】本発明に使用する充填剤は、炭酸カルシウム、バライタ、クレー、コロイダルシリカ、マイカ粉、珪藻土、カオリン、タルク、ベントナイト、ガラス粉末、砂、酸化および水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、二酸化チタン、カーボンブラック、金属石けん、染料、顔料などである。好ましくは、アクリル重合体微粒子100 重量部当たり50~500 重量部の充填剤を使用するのがよい。

【0022】本発明のアクリルゾルには以上のほかに、希釈剤としてたとえばミネラルターペン等の溶剤を加えてオルガノゾルとすることもできる。さらにアクリルゾルの使用目的に応じて各種の添加剤、例えば、接着促進剤、レベリング剤、タック防止剤、離型剤、消泡剤、発泡剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、滑剤、難燃剤、香料等を配合することができる。

【0023】本発明のアクリルゾルを基材に塗布する方法としては、ディップコーティング、ナイフコーティング、ロールコーティング、カーテンフローコーティング等のコーティングやディップモールディング、キャストモールディング、スラッシュモールディング、ローテーションモールディング等の塗膜成形法のほか、浸せき法、刷毛塗り、スプレー塗装、静電塗装等の各種方法が使用できる。

【0024】本発明のアクリルゾルを用いて作成した塗工物をゲル化させるには、適当なゲル形成温度とゲル化処理時間が必要である。ゲル形成温度は70~260 $^{\circ}\text{C}$ の範囲、ゲル化処理時間は30秒~90分の範囲とするのが良い。アクリルゾルは、このゲル化条件で均一な膜を形成することができる。

【0025】本発明のアクリルゾルは、塗料、インキ、接着剤、粘着剤、シーリング剤等に応用でき、雑貨、玩具、工業部品、電気部品、等の成形品にも応用できる。また、紙、布などに適用すれば人造皮革、敷物、壁紙、衣料、防水シート等になり、金属板に適用すれば防食性金属板とすることができる。

【0026】以下に本発明を実施例を用いて説明する。実施例中の、部は、重量部を示す。

【0027】

【実施例1】5リットルの4つ口フラスコに、水1967部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル（花王社製エマルゲン910）12.5部、過硫酸カリウム0.75部を投入し、イソブチルメタクリレート250部を加え、窒素雰囲気中、180rpmで攪拌しながら70 $^{\circ}\text{C}$ で5時間加熱重合し、乳化重合によりコア粒子を形成した。さらにメチルメタクリレート578部、メタクリル酸6部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王社製ペレックスOTP）8部の混合物を加え、3時間加熱重合を行なった後、80 $^{\circ}\text{C}$ に昇温し1時間保持し、乳化重合によりシェル成分を形成し、コア/シェル型のアクリル重合体粒子を含むエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの最低被膜形成温度（MFT）は103 $^{\circ}\text{C}$ で、シェル部を構成するメチルメタクリレートポリマー単体のMFT近傍であり、コア部のイソブチルメタクリレートポリマー単体のMFTである50 $^{\circ}\text{C}$ 近傍もしくは、共重合ポリマーの80 $^{\circ}\text{C}$ 近傍にないことから、エマルジョン中に含まれるアクリル重合体粒子は、コア/シェルの2層構造を有するポリマー粒子であることを確認した。得られたエマルジョンをスプレードライヤーを用いて粉体化し、平均粒径10 μm のアクリル重合体微粒子を得た。このアクリル重合体微粒子を電子顕微鏡にて観察した結果、1 μm 以下の一次粒子が凝集し、10 μm 前後の球状粒子を形成していることが判明した。得られたアクリル重合体100部にジイソノニルフタレート150部、炭酸カルシウム〔竹原化学工業（株）製ネオライトSP〕50部を加えて得たアクリルゾルの粘度〔25 $^{\circ}\text{C}$ 、E型粘度計、東京計器（株）製〕は、30,000cpsであった。このゾルを40 $^{\circ}\text{C}$ に5日間保持した後の粘度（25 $^{\circ}\text{C}$ ）は、40,000cpsであった。この貯蔵安定性は、実用上十分なものであった。また、このアクリルゾルをブリキ板に塗布し、150 $^{\circ}\text{C}$ で30分加熱すると均一なゲルを形成し、この塗装板を10 $^{\circ}\text{C}$ に1週間保持しても塗膜面への可塑剤のブリードアウトはなく、アクリル重合体と可塑剤との相溶性良好なものであることを確かめた。

【0028】

【実施例2】実施例1と同様の手法により表1の通りのアクリル重合体を得、可塑剤をジイソノニルフタレートからジオクチルフタレートに変更する以外は、実施例1と同様にアクリルゾルを得、このアクリルゾルよりゲル化膜を作り、その評価を行なった結果を表2に示す。

【0029】

【実施例 3, 比較例 1~3】実施例 1 と同様の手法により表 1 の通りのアクリル重合体を得、実施例 1 と同様にしてアクリルゾルを作り、このアクリルゾルより作成したゲル化膜の評価を行なった結果を表 2 示す。

【0030】

【比較例 5, 6】実施例 1 と同様の手法により表 1 の示すコア形成ポリマーとシェル形成ポリマーとの組成を同一とし、層構造を持たないアクリル重合体粒子を得、このアクリル重合体粒子を用いてアクリルゾルを作り、こ

のアクリルゾルより形成したゲル化膜の評価を行なった。結果を表 2 に示す。比較例 5 では、アクリル重合体が可塑剤に容易に溶解し、アクリルゾル粘度が上昇し、2 日後にゲル化した。また比較例 6 では、アクリルゾルの粘度変化は、小さくその貯蔵安定性は良好であったが、このアクリルゾルより形成した塗膜を実施例 1 と同様にしてゲル化したアクリル重合体塗膜からは、可塑剤が分離し、膜表面にブリードアウトし、その使用ができなかった。

10 【表 1】

実施例	組 成 (wt %)		コア/シェル比 (wt %)
	コ ア 組 成	シ ェ ル 組 成	
実施例 1	iBMA = 100	MMA/MAA=99/1	30/70
実施例 2	iBMA/EMA/MAA=59/40/1	MMA/MAA=99/1	40/60
実施例 3	nBMA/CHMA=70/30	MMA/BzMA=60/40	60/40
比較例 1	iBMA = 100	MMA/MAA=99/1	20/80
比較例 2	iBMA = 100	MMA/MAA=99/1	75/25
比較例 3	iBMA/MMA/MAA=40/59/1	MMA/MAA=99/1	40/60
比較例 4	iBMA/MMA/MAA=70/29/1	MMA/EMA=45/55	40/60
比較例 5	iBMA/EMA/MAA=59/40/1	iBMA/EMA/MAA=59/40/1	——
比較例 6	MMA/BzMA=60/40	MMA/BzMA=60/40	——

注) iBMA : イソブチルメタクリレート
 nBMA : ノルマルブチルメタクリレート
 MMA : メチルメタクリレート
 CHMA : シクロヘキシルメタクリレート
 MAA : メタアクリル酸
 BzMA : ベンジルメタクリレート

【表 2】

実施例	ソ ル 性 能		塗 膜 性 能	
	ソル粘度変化	貯蔵安定性	ブリードアウト	塗膜剥離
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○～△	○～△	○	○
実施例3	○	○～△	○	○
比較例1	○	○	×	○
比較例2	×	×	○	○
比較例3	○	○	×	○
比較例4	×	×	○	○
比較例5	×	×	○	○
比較例6	○	○	×	×

〔ソル性能〕

ソル粘度変化 : 40℃×6日間後の粘度／初期粘度

○ : < 2.0
 △ : 2.0 ~ 3.0
 × : > 3.0

貯蔵安定性 : 40℃×6日間貯蔵後の塗工性

○ : 貯蔵前と変化はなく、塗工性は良好
 △ : 3～4日目に増粘し、塗工性は少し低下
 × : 貯蔵1日目にゲル化し、塗工不能

〔塗膜性能〕

ブリードアウト : 成膜して10℃、1週間保持した後の塗膜面

○ : ブリードアウトなし
 × : ブリードアウトあり

塗膜剥離 : 成膜して10℃、1週間保持した後の塗膜面

○ : 塗膜剥離なし
 × : 塗膜剥離あり